

This Page Is Inserted by IFW Operations  
and is not a part of the Official Record

## **BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

As rescanning documents *will not* correct images,  
please do not report the images to the  
Image Problem Mailbox.

15 Pat. US 3, 517, 628

17122S-EJ US-294750. S10. Monsanto Co. . scsc. C07c B01j (04-03-71)... STRAIGHT-CHAIN LIQUID OLEFINS PREPN...	E17-J4.	MONS: 12-07-63. *DT-1468334-R.	E10-J2C.	13
<p>Olefins suitable as starting materials for biodegradable detergents are obtained by dimerisation and trimerisation of C<sub>2-10</sub> straight-chain olefins at -10 to 250°C, preferably 10-150C, and 1-170 atom., pref. 10-70 atom., over a Co/carbon catalyst. The catalyst is prepared by treating active carbon with NH<sub>3</sub>, followed by drying and impregnation with the Co salt of an oxy-acid decomposing below 300 C (such as the nitrate). A second NH<sub>3</sub> may be given, followed by activation by heating in an inert atmosphere to 200-500°C.</p>				
<p style="text-align: right;">17122S</p>				

= FR 1403273

com. US 3,317,628

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE  
MINISTÈRE DE L'INDUSTRIE  
SERVICE  
de la PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

# BREVET D'INVENTION

P.V. n° 981.306

N° 1.403.273

Classification internationale :

C 07 c



Procédé de polymérisation d'oléfines.

Société dite : MONSANTO COMPANY résidant aux États-Unis d'Amérique.

Demandé le 9 juillet 1964, à 16<sup>h</sup> 7<sup>m</sup>, à Paris.

Délivré par arrêté du 10 mai 1965.

(Bulletin officiel de la Propriété industrielle, n° 25 de 1965.)

(Demande de brevet déposée aux États-Unis d'Amérique le 12 juillet 1963, sous le n° 294.750, aux noms de MM. James Michael SCHUCK et Robert George SCHULTZ.)

La présente invention a trait à la polymérisation d'oléfines en produits normalement à l'état liquide. D'une façon plus précise, elle a trait à un procédé amélioré de préparation de produits oléfiniques liquides ayant pour la plus grande partie des chaînes droites, ceci par dimérisation d'oléfines, ainsi qu'à un catalyseur utilisé dans ledit procédé.

Les procédés actuellement connus pour la polymérisation des  $\alpha$ -oléfines gazeuses comportent la mise en contact de l' $\alpha$ -oléfine, par exemple l'éthylène et le propylène, avec un catalyseur du type cobalt sur charbon, préparé en chauffant du charbon imprégné d'un sel de cobalt en atmosphère réductrice en particulier en présence d'hydrogène, en vue de réduire à l'état métallique pratiquement la totalité du cobalt provenant du sel. Un autre procédé antérieur pour la polymérisation du propylène exige l'utilisation d'acide nitrique pour laver le charbon avant de l'imprégner du sel de cobalt pour la préparation du catalyseur.

Les procédés de ce genre antérieurement connus avaient pour but d'obtenir soit des polymères solides, soit des produits huileux utilisables comme lubrifiants, soit des carburants liquides du type essence extrêmement ramifiés. Cependant, la demanderesse a trouvé que l'utilisation de compositions catalytiques et de procédés de polymérisation conformes aux types généraux ci-dessus décrits ne permettent pas d'obtenir les variétés souhaitées de produits liquides susceptibles d'être utilisés comme intermédiaires pour la préparation de détergents biodégradables. On considère comme souhaitable, pour la préparation de détergents biodégradables, que les oléfines liquides utilisées pour la préparation des détergents, par exemple pour l'alkylation des composés aromatiques tels que le phénol, le toluène et le benzène, etc., qui sont alors sulfonés conformément aux techniques classiques, aient une chaîne carbone-carbone aussi droite que le permettent les considérations économiques et technologiques. Il y

a intérêt à ce que la teneur totale en carbone de l'oléfine qui doit être utilisée pour l'alkylation du composé aromatique soit d'environ 10 à 16 atomes de carbone.

Un procédé d'obtention de telles oléfines à chaînes sensiblement droites et comportant de 10 à 20 atomes de carbone consiste à dimériser ou trimériser des oléfines à bas poids moléculaire ( $C_4$  à  $C_{10}$ ) ayant elles-mêmes des chaînes sensiblement droites. On peut citer, comme exemples d'oléfines de ce genre pouvant être utilisées, les butènes, les pentènes, les hexènes, les heptènes, les octènes, les nonènes et les décènes. Il s'ensuit que les chances d'obtenir un rendement élevé en oléfines à haut poids moléculaire et à chaînes droites sont d'autant plus grandes que les chaînes de ces polyoléfines à bas poids moléculaires sont moins ramifiées. Il est également préférable, quoique non nécessaire, que l'oléfine à bas poids moléculaire à utiliser pour la dimérisation présente la double liaison oléfinique en position terminale, c'est-à-dire en position  $\alpha$  (position 1). La dimérisation des nonènes et décènes en octadécènes ou en eicosènes est un peu plus lente que la dimérisation des oléfines gazeuses ou liquides à poids moléculaire moins élevé.

En utilisant divers agents de catalyse, on a obtenu des mélanges d'oléfines en  $C_4$ - $C_{10}$  ayant différentes structures isomériques. Ces mélanges d'oléfines en  $C_4$ - $C_{10}$  contiennent des pourcentages variables de composés oléfiniques se prêtant à l'utilisation pour la fabrication de produits détergents biodégradables. Il est alors nécessaire de séparer les isomères souhaités des isomères indésirables. Ceci est généralement effectué par distillation ou par d'autres techniques bien connues. Néanmoins, en opérant ainsi, il n'est pas facile d'éliminer, par les techniques classiques, certains isomères indésirables des produits souhaités, en raison de leurs propriétés physiques ou chimiques semblables, par exemple des points d'ébullition semblables. Par

exemple le 2-méthylpentène-2 est un isomère particulièrement indésirable dans les fractions hexènes destinées à la mise en œuvre de la présente invention, étant donné que les méthodes industrielles de distillation ne permettent pas de le séparer des n-hexènes et qu'il faut utiliser des procédés spéciaux pour l'en séparer, ou qu'il y demeure comme impureté.

Il est donc souhaitable de trouver des méthodes permettant de préparer des produits oléfiniques liquides ayant des pourcentages élevés des isomères à chaîne droite désirés tout en éliminant ou en maintenant à un taux faible la production des isomères ramifiés indésirables dans le produit oléfinique liquide, de telle sorte que l'on puisse réduire au minimum ou éliminer complètement les étapes de séparation dont il était question plus haut.

La présente invention fournit un procédé de polymérisation et une composition catalytique permettant la dimérisation d'oléfines en oléfines liquides, dont la plus grande partie convient particulièrement à l'utilisation pour la production de détergents biodégradables. Il a été constaté que si on met d'abord en contact ou on traite avec un agent ammoniant le charbon actif utilisé pour la fabrication de catalyseurs à l'oxyde de cobalt sur charbon (désignés par la suite par l'abréviation CoO/C), avant que l'oxyde de cobalt ne soit fixé au charbon par imprégnation ou application, que l'on active ensuite la composition catalytique ainsi obtenue par chauffage sous atmosphère inerte, soit dans un gaz inerte, soit sous pression réduite, et qu'on l'utilise pour polymériser des oléfines, la vie du catalyseur est prolongée, le rendement en produit, exprimé par le poids de produit liquide par poids unitaire de catalyseur, est considérablement augmenté et il y a réduction au minimum, sinon élimination, de la formation d'isomères difficilement séparables. Il a également été constaté qu'en ammoniant ou en traitant avec un agent d'ammoniation le charbon imprégné du sel de cobalt, c'est-à-dire après que le sel de cobalt ait été appliqué sur le charbon, le rendement est encore meilleur. Un procédé préférentiel de mise en œuvre de la présente invention consisterait à utiliser à la fois le traitement d'ammoniation du charbon avant l'application du sel de cobalt et l'ammoniation du charbon imprégné de sel de cobalt, bien que ces deux ammoniations ne soient pas indispensables pour obtenir des résultats supérieurs à ceux des catalyseurs CoO/C non traités. Pour la simple dimérisation d' $\alpha$ -oléfines sensiblement pures, il a été constaté qu'il vaut mieux utiliser des températures d'activation du catalyseur qui ne soient pas trop élevées, soit en dessous de 300°. Pour polymériser les oléfines dont une partie importante est constituée d'oléfines à doubles liaisons internes, il a été constaté qu'il est préférable d'utiliser des

catalyseurs CoO/C activés à des températures d'environ 450° à 550°, car ces catalyseurs provoquent un degré considérable d'isomérisation en  $\alpha$ -oléfines, qui se dimérisent ensuite en oléfines à chaînes droites présentant le nombre désiré d'atomes de carbone.

La présente invention a donc pour objet :

Un procédé permettant d'améliorer la polymérisation des oléfines gazeuses en polymères liquides à bas point d'ébullition dont une portion importante est un produit de dimérisation, tout en réduisant au minimum ou en supprimant complètement la formation d'isomères indésirables. Conformément à l'invention, ce résultat est obtenu par polymérisation de la mono-oléfine gazeuse grâce à un catalyseur CoO/C préparé en imprégnant un substrat ou support carboné, prétraité avec un agent d'ammoniation, par un sel de cobalt d'un acide oxygéné, en décomposant le sel de cobalt fixé sur le charbon par chauffage dans un gaz inerte, en traitant encore une fois de préférence le catalyseur CoO/C avec un agent d'ammoniation et en activant le catalyseur CoO/C dans un gaz inerte à une température allant de 200° à environ 550°, mais de préférence non supérieure à 300°;

Un procédé de polymérisation des oléfines qui modifie la distribution dans la fraction liquide dimère de telle sorte qu'on obtient des rendements élevés d'isomères sensiblement linéaires, tout en éliminant, ou en réduisant au moins dans une large mesure, la formation d'isomères ramifiés difficilement séparables;

Un procédé de préparation de nouvelles compositions catalytiques particulièrement utiles pour la dimérisation d' $\alpha$ -oléfines gazeuses en oléfines liquides à bas point d'ébullition, ayant des chaînes sensiblement droites;

Un procédé en deux étapes de dimérisation des oléfines permettant d'obtenir des oléfines utilisables pour la préparation de détergents bio-dégradables, en polymérisant une  $\alpha$ -oléfine gazeuse en une oléfine liquide à bas point d'ébullition, par utilisation d'un catalyseur CoO/C à base de charbon ammonié, activé par chauffage à une température au moins égale à 200° mais non supérieure à 300°, en atmosphère inerte, et en dimérisant ensuite l'oléfine liquide à bas point d'ébullition ainsi obtenue, au moyen d'un catalyseur CoO/C à base de charbon activé par chauffage à une température de 300° à 550°.

Dans le présent texte et dans le résumé qui y fait suite, l'expression « l'oléfine que l'on polymérise » indique une oléfine ayant de 2 à environ 10 atomes de carbone. Le terme «  $\alpha$ -oléfine » signifie une oléfine telle que définie plus haut dont la double liaison se trouve entre les atomes de carbone 1 et 2 de la molécule, c'est-à-dire en position terminale. Le terme «  $\alpha$ -oléfine gazeuse » signifie une

$\alpha$ -oléfine telle que définie ci-dessus, qui est à l'état gazeux pour les conditions de température, pression et volume normales et, d'une façon générale, celles ayant de 2 à 4 atomes de carbone, par exemple l'éthylène, le propylène et le 1-butène, à l'état gazeux, à l'état liquide, en solution dans un diluant liquide approprié, comme le benzène, le toluène, le cyclohexane, le décahydro-naphtalène, l'hexane, l'heptane, etc., ou sous forme de liquide comprimé, seul ou dilué avec des alcanes liquides.

Le terme « séchage » appliqué à la préparation catalytique signifie l'élimination de la quasi totalité du liquide visible qui s'y trouve, c'est-à-dire jusqu'à ce que le charbon traité soit visiblement sec.

Le terme « ammonier » ainsi que ses dérivés « ammonié », « agent d'ammoniation », appliqués au traitement du charbon et à la préparation du catalyseur, comprennent le traitement du charbon utilisé pour la fabrication du catalyseur ainsi que le traitement du charbon imprégné de sel de cobalt, et comportent l'utilisation de gaz ammoniac, d'ammoniaque liquide sous pression, d'hydroxyde d'ammonium aqueux ou de ces matières en mélange avec des diluants inertes, à des pressions inférieures, égales ou supérieures à la pression atmosphérique, à des températures allant d'environ  $-50^{\circ}$  à environ  $300^{\circ}$ .

Pour la préparation des polymères liquides à bas point d'ébullition conformément au procédé de polymérisation de la présente invention, il est essentiel que le catalyseur utilisé dans ce procédé soit préparé en imprégnant un charbon actif ammonié d'une solution de sel de cobalt, de préférence une solution aqueuse d'un sel d'acide contenant de l'oxygène; on peut citer, comme exemples de sels de ce genre, l'acétate de cobalt, le sulfate de cobalt et, de préférence, le nitrate de cobalt, sous forme cobalteuse. D'autres sels de cobalt susceptibles d'être utilisés, mais moins avantageux, sont des sels de cobalt d'alcanoïques ayant de 1 à environ 6 atomes de carbone, comme le formiate de cobalt, le propionate de cobalt, les butanoate, pentanoate et hexanoate de cobalt, ainsi que le sulfate d'ammonium et de cobalt, l'arsenate de cobalt, l'arsenite de cobalt, le chromate de cobalt, le vanadate de cobalt, le molybdate de cobalt, l'iodate de cobalt, l'oxalate de cobalt, le citrate de cobalt, le sulfite de cobalt, etc. Après imprégnation du charbon traité, le charbon ammonié imprégné de sel de cobalt ainsi obtenu est séché, puis, facultativement mais de préférence, traité de nouveau par un agent d'ammoniation, séché et activé en chauffant la composition ainsi obtenue à une température au moins égale à  $200^{\circ}$  mais non supérieure à  $550^{\circ}$ . Quand une  $\alpha$ -oléfine doit être dimérisée en une oléfine liquide, il est préférable que le catalyseur utilisé pour ce stade de polymérisation ait été activé en chauffant la composition cataly-

tique, préparée ainsi qu'il est dit ci-dessus, à une température ne dépassant pas  $300^{\circ}$ . Lorsque l'oléfine que l'on dimérise est une oléfine à double liaison interne, ayant à peu près de 5 à 10 atomes de carbone dans sa molécule, par exemple l'hexène-2, il est préférable d'utiliser un catalyseur activé par chauffage à une température située dans la partie supérieure du domaine indiqué c'est-à-dire d'environ  $300^{\circ}$  à  $550^{\circ}$ , et de préférence de  $450^{\circ}$  à  $500^{\circ}$ . Il a été constaté que les températures d'activation plus basses, qui sont préférées, donnent un catalyseur actif qui élimine, ou au moins réduit au minimum, la formation de 2-méthylpentène-2 lors de la polymérisation du propylène.

Les charbons actifs utilisables pour la mise en œuvre de l'invention sont tous les charbons poreux connus pour être utilisables dans la préparation de catalyseurs. Les charbons actifs de ce type ont généralement des surfaces d'environ  $400 \text{ m}^2$  à  $2000 \text{ m}^2$  par gramme. Ces charbons peuvent être sous forme de masses compactes, de granules, de copeaux, de poudre, etc., quoique la forme pulvérulente soit préférable. On peut utiliser, par exemple, le charbon de noix de coco, le charbon de bois, et le coke provenant du charbon de terre, mais le charbon naturel non traité ne donne pas un catalyseur utilisable avec efficacité dans le procédé conforme à la présente invention et n'est pas un charbon actif. On peut citer, comme autres charbons utilisables, le charbon d'os mou, le charbon d'os dur et les charbons vendus sous différentes désignations commerciales en vue de la préparation de catalyseurs. On peut citer, comme exemples de charbons actifs vendus dans le commerce, Pittsburgh « BPL », « CAL », « OL » et « SGL » de Pittsburgh Coke and Chemical Co., Girdler « G-32-C » et « G-32-E » de Chemical Products Division, Chemetron Corps., « EE-1 » et « E.H-1 » de Barnebey-Cheney Company, ainsi que d'autres charbons actifs. Le charbon actif peut être lavé ou non lavé. Si le charbon doit être lavé, un traitement typique consiste à le laver avec de l'acide nitrique aqueux, en utilisant par exemple environ 600-1000 ml d'acide nitrique pour 500 g de charbon. On peut utiliser n'importe quelle concentration d'acide nitrique mais il est préférable que cette concentration soit d'environ 10 à 30 % en poids dans l'eau. Une durée de contact entre l'acide nitrique et le charbon allant approximativement de 5 minutes à une demi-heure suffit pour laver le charbon. Une fois qu'il a été lavé à l'acide, on peut laver à l'eau le charbon, pour le débarrasser dudit acide avant le traitement d'ammoniation.

Ainsi qu'il a été dit plus haut, il est préférable de sécher le charbon en vue d'assurer la constance du poids et une détermination précise des poids du catalyseur qui s'ensuivent. Après séchage (environ 4 heures à  $100-120^{\circ}$  dans un four sous pression

réduite sont généralement suffisantes), le charbon est ammonié, conformément à la présente invention, au moyen d'ammoniaque gazeux, d'ammoniaque liquéfié ou d'hydroxyde d'ammonium aqueux, lequel peut être dilué ou concentré, c'est-à-dire qu'il est préférable que la solution d'hydroxyde d'ammonium soit concentrée (15 à 30 % en poids), quoiqu'il soit possible d'utiliser des solutions plus diluées. Dans un traitement d'ammoniation typique, on traite le charbon par l'hydroxyde d'ammonium, de préférence par portions, jusqu'à ce que le charbon ne prenne plus d'hydroxyde d'ammonium (par absorption ou par adsorption). Lorsque le charbon est complètement imbibé de la solution d'hydroxyde d'ammonium, ce dont on s'assure en laissant séjourner le charbon « humide » pendant une durée de un quart d'heure à 1 heure ou plus, on sèche le charbon traité suivant n'importe quel procédé utilisé dans la technique. Une bonne méthode de séchage du charbon imprégné d'hydroxyde d'ammonium consiste à le chauffer, sous pression réduite, à une température allant de 80° à 150°, jusqu'à ce que le charbon soit pratiquement sec au toucher. Il suffit en général d'une durée de un quart d'heure à 5 heures pour obtenir ce résultat si le charbon imprégné est soumis à un mouvement : agitation, culbutage ou secousses.

Une fois effectué l'indispensable traitement d'ammoniation, on imprègne le charbon séché d'une solution, de préférence aqueuse, de la quantité souhaitée de sel de cobalt. La concentration de la solution de sel de cobalt est calculée de façon à donner, lors de l'activation, la quantité souhaitée d'oxyde de cobalt sur le charbon. On peut utiliser des catalyseurs contenant de 1 % à environ 50 % en poids de cobalt. Il est préférable d'utiliser, pour la polymérisation des  $\alpha$ -oléfinés gazeuses, des catalyseurs contenant d'environ 5 % à environ 30 % en poids de cobalt, et pour la dimérisation des oléfines liquides, des catalyseurs contenant d'environ 2 % à environ 50 % de cobalt. C'est ainsi qu'une solution de 200 g de nitrate de cobalt.6 H<sub>2</sub>O dans 250 ml d'eau déminéralisée a été utilisée pour la préparation d'une composition catalytique en imprégnant de cette solution 330 g de charbon traité par l'hydroxyde d'ammonium. Une fois l'imprégnation terminée, on sèche, jusqu'à ce qu'il soit sec en surface, le charbon traité par le sel de cobalt, par exemple en chauffant ainsi qu'il est dit ci-dessus pendant une durée de 1 à 20 heures, en agitant de temps à autre pour obtenir un charbon uniformément traité.

Il a été constaté qu'il y a un grand intérêt, pour le procédé de polymérisation conforme à la présente invention, à soumettre, avant l'activation du catalyseur, le charbon imprégné de sel de cobalt et séché à un traitement d'ammoniation supplémentaire. Bien qu'il ne soit pas question de s'attacher

à une théorie quelconque, il semble bien que le traitement d'ammoniation ait pour résultat de stabiliser la forme catalytique active du cobalt sur le carbone, de telle sorte que la composition catalytique facilite l'obtention des types de dimères souhaités. Le traitement d'ammoniation peut s'effectuer en discontinu ou bien en continu, avec un choix adéquat de l'appareillage. On laisse le charbon traité absorber autant de l'agent d'ammoniation qu'il lui est possible, puis le charbon ainsi traité est séché comme auparavant et ensuite activé.

On chauffe le charbon portant le sel de cobalt, de préférence après traitement d'ammoniation tel que décrit ci-dessus, pour obtenir la composition catalytique active. La température d'activation présente une importance capitale en ce qui concerne le type de dimérisation devant être effectuée à l'aide du catalyseur. Pour la dimérisation des  $\alpha$ -oléfinés, par exemple l'éthylène, le propylène, le 1-hexène, etc., en produits qui sont à l'état liquide dans les conditions normales, il est préférable que la composition préparée ainsi qu'il est dit ci-dessus soit activée à une température supérieure à 200° mais ne dépassant pas environ 300°.

On peut utiliser des catalyseurs activés à des températures supérieures à environ 300° lorsqu'une augmentation de la proportion des produits d'isomérisation à chaînes ramifiées, comme le 2-méthylpentène-2 qui provient du cis- et du trans-4-méthylpentène-2 dans le dimère du propylène, n'entraîne pas d'inconvénients pour les utilisations auxquelles est destiné le produit. Lorsque les oléfines mises en jeu sont presque exclusivement les  $\alpha$ -oléfinés devant être dimérisés, il est considéré comme préférable d'utiliser un catalyseur activé par chauffage à une température plutôt basse, c'est-à-dire, de préférence, entre 260° et 300°. Néanmoins, on peut, en vue de provoquer la dimérisation des oléfines à liaisons éthyléniques internes, tirer parti de l'action isomérisante des catalyseurs résultant d'une activation à haute température. Par exemple, si l'on fait passer de l'hexène-2 sur un catalyseur CoO/C ammonié, activé dans la zone supérieure du domaine de températures, par exemple de 450° à 550°, une proportion importante est isomérisée en hexène-1, qui donne par dimérisation une oléfine comportant douze atomes de carbone.

On réalise l'activation de la composition catalytique en présence d'une atmosphère inerte, laquelle peut être un gaz inerte comme l'azote, l'hélium, le méthane, le propane, l'anhydride carbonique, le gaz ammoniac, ou une atmosphère à pression réduite, etc. On peut, par ailleurs, chauffer le catalyseur à la température désirée en présence d'air, après quoi on peut balayer ou chasser l'air et le remplacer par un gaz inerte peu de temps avant de terminer le traitement d'activation. Par exemple, lorsqu'on polymérise l'oléfine en continu, on

place le catalyseur dans un panier et on fait passer le gaz ou le liquide à travers ce panier. Il entre dans le cadre de la présente invention d'activer la composition catalytique en la chauffant dans l'air pendant quelque temps, puis ensuite, juste avant son utilisation dans le procédé de polymérisation en continu, de faire passer dessus un gaz inerte pendant une courte durée, de l'ordre de 6 minutes à 1 heure, à la température d'activation désirée, immédiatement avant la réaction de polymérisation.

La durée du traitement d'activation peut être tout intervalle de temps nécessaire pour élever la température de la composition catalytique au niveau souhaité. D'une façon générale, des durées allant d'une demi-heure à 10 heures suffisent pour conférer au catalyseur le degré d'activité souhaité. On utilise de préférence des durées comprises entre 2 et 5 heures, en vue d'assurer une activation complète en des temps admissibles. La composition catalytique est fréquemment activée par élévation graduelle de la température à partir de la dernière étape de séchage sous pression réduite jusqu'à la température désirée.

Par exemple, les conditions optimum d'activation pour la préparation d'un catalyseur devant être utilisé pour la dimérisation du propylène en produits utilisables pour préparer de manière économique des oléfines biodégradables impliquent le chauffage du charbon ammonié et séché, imprégné de nitrate de cobalt et ammonié une seconde fois (opération désignée sous le nom de post-traitement) à une température d'environ 200° à 280° tout en faisant passer un gaz inerte, par exemple de l'azote, à travers le récipient où se fait l'activation, pendant une durée allant jusqu'à 5 heures, sous une pression de 5 à 760 mm de mercure et, de préférence, de 35 à 50 mm de mercure.

Il est préférable qu'après activation, et immédiatement avant son utilisation dans la réaction de polymérisation, le catalyseur n'entre pas en contact avec l'air. Pour éviter ce contact, on peut transférer le catalyseur activé d'un récipient à un autre, en particulier toutes les fois qu'il doit être utilisé pour des réactions en discontinu, sous atmosphère d'azote ou toute autre atmosphère inerte, en vue d'éviter une éventuelle désactivation par des matières nuisibles. Il a cependant été constaté que, si ces catalyseurs sont suffisamment exposés à l'air pour qu'ils soient désactivés en ce qui concerne les réactions de dimérisation des  $\alpha$ -oléfinés conformes à l'invention, on peut les réactiver par traitement thermique dans les conditions décrites plus haut.

Il a été observé, conformément à l'invention, que les compositions catalytiques préparées et activées ainsi qu'il est dit ci-dessus améliorent notablement le rapport de distribution des dimères isomères dans le produit liquide à bas point d'ébullition

obtenu par polymérisation d' $\alpha$ -oléfinés gazeux en utilisant les catalyseurs décrits plus haut. Pour ce rapport amélioré entre isomères, il est essentiel que les températures d'activation de ces catalyseurs soient inférieures à environ 300°, car, si on utilise des températures au-dessus d'environ 300° pour l'activation du catalyseur et que celui-ci serve ensuite à la polymérisation d' $\alpha$ -oléfinés, on obtient dans le mélange de dimères liquide une proportion accrue d'isomères indésirables des dimères souhaités. Ce problème présente une grande importance en raison du fait qu'il est difficile de séparer certains de ces isomères indésirables de la fraction des dimères liquides souhaités. Par exemple, lorsqu'on polymérise du propylène en utilisant un catalyseur du type oxyde de cobalt sur charbon, préparé ainsi qu'il est dit plus haut mais activé à des températures au-dessus de 300°, la fraction hexène ne contient pas seulement les n-hexènes souhaités, mais aussi du 2-méthylpentène-2, qui est indésirable pour la préparation de détergents et qui ne peut être éliminé qu'avec difficulté. Par contre, si on active une composition catalytique, préparée ainsi qu'il est dit ci-dessus, à des températures inférieures à 300°, par exemple au voisinage de 275°, l'isomère 2-méthylpentène-2 apparaît dans le mélange de n-hexènes en quantité très faible ou nulle.

Lorsqu'on dimérise des oléfines à double liaison interne, la composition catalytique CoO/C ammoniée doit avoir été activée dans la zone supérieure du domaine de température indiqué plus haut et, de préférence, à une température d'environ 450° à 550°. Quand ils sont activés à ces températures, les catalyseurs conformes à la présente invention catalysent de façon extrêmement active l'isomérisation des oléfines. Les  $\alpha$ -oléfinés sont les seules oléfines qui se dimérisent sur CoO/C activé à n'importe quelle température. L'action isomérisante des catalyseurs activés aux températures élevées provoque l'isomérisation de certaines des oléfines à double liaison interne en  $\alpha$ -oléfinés, qui se dimérisent facilement dans les conditions existantes.

La structure chimique exacte des compositions catalytiques préparées ainsi qu'il est dit plus haut n'est pas connue mais l'analyse a montré que, dans la matrice carbonée, le cobalt est toujours présent sous forme d'une proportion majeure d'oxydes de cobalt et une proportion plus faible de cobalt métallique. Ce fait est caractéristique de ces catalyseurs. Comme oxydes de cobalt présents, il y a surtout de l'oxyde de cobalt, avec une quantité peu importante d'oxyde cobaltique. La teneur en oxydes de cobalt des compositions catalytiques est toujours plus élevée que la teneur en cobalt métallique, teneurs déterminées par la méthode analytique décrite dans : Young, R. S. (rédacteur en chef), *Cobalt*, New York : *Rheinhold*

*Publishing Corporation*, 1960, p. 392-394, adaptée à la détermination du cobalt sur un support de charbon, ainsi qu'il est décrit plus loin dans l'exemple 6.

Dans un de ses modes de mise en œuvre la présente invention comporte un procédé en deux étapes, dans lequel on utilise le même catalyseur, préparé ainsi qu'il est dit ci-dessus, mais activé à des températures différentes, pour préparer des oléfines liquides applicables à des réactions d'alkylation en vue de la préparation de détergents biodégradables. En résumé, on dimérise lors de la première étape une  $\alpha$ -oléfine gazeuse en un produit oléfinique liquide à bas point d'ébullition, dont la majeure partie est à chaîne droite, en utilisant un catalyseur du type oxyde de cobalt sur charbon ammonié activé par chauffage à une température allant de 200° à 300° en atmosphère inerte. Il est préférable de séparer les constituants à chaîne droite, y compris les oléfines à double liaison interne, de la fraction à chaîne ramifiée, quoique cette séparation ne soit pas essentielle, après quoi lesdits constituants sont dimérisés en utilisant un catalyseur du type oxyde de cobalt sur carbone préparé ainsi qu'il est dit ci-dessus, avec ou sans traitement d'ammoniation, mais activé par chauffage en atmosphère inerte à une température de 300° à 550°, et de préférence de 450 à 550°. Il est préférable que le catalyseur du type oxyde de cobalt sur charbon utilisé pour la deuxième étape de dimérisation de cette mise en œuvre en deux stades ait été ammonié ainsi qu'il est dit ci-dessus, mais cette opération n'est pas indispensable dans le cadre de l'invention. Il se produit dans ces conditions une importante isomérisation des oléfines internes en oléfines terminales, lesquelles se dimérisent en oléfines liquides à point d'ébullition élevé.

Un exemple illustrant bien ce procédé de dimérisation en deux étapes comporte la dimérisation du propylène en un produit oléfinique liquide à bas point d'ébullition; selon ce procédé on met en contact, à des températures d'environ 10° à 150°, du propylène avec un catalyseur du type oxyde de cobalt sur carbone ammonié, activé à environ 260° à 300°, de façon typique à 275°, en atmosphère inerte, on élève la température de dimérisation à mesure que l'activité du catalyseur diminue, on sépare de préférence les hexènes produits ayant une chaîne droite de ceux à chaîne ramifiée, et on soumet le mélange d'hexènes à chaîne droite à une réaction de dimérisation à des températures allant d'environ 100° à 250°, en utilisant un catalyseur du type oxyde de cobalt sur carbone activé par chauffage en atmosphère inerte à des températures élevées, allant de préférence de 450° à 550°, de façon à obtenir un produit constitué d'oléfines à 12 atomes de carbone, lequel est particulière-

ment utile pour l'alkylation des composés aromatiques en vue de la fabrication de détergents biodégradables.

On met en œuvre le procédé de polymérisation conforme à l'invention en mettant en contact l'oléfine avec un catalyseur, tel que décrit plus haut, à des températures allant d'environ — 10° à 250°, de préférence à des températures allant d'environ 10° à 150° pour les oléfines en C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>, et de 80° à 250° pour les oléfines en C<sub>5</sub>-C<sub>10</sub>, sous des pressions allant de la pression atmosphérique à 1,7 kg/cm<sup>2</sup>, et comprises de préférence entre 10,5 et 70 kg/cm<sup>2</sup>. Bien que la réaction se produise sous la pression atmosphérique la conversion est si lente qu'il y a intérêt à appliquer une pression optimum comprise approximativement entre 10,5 et 70 kg/cm<sup>2</sup>. On peut utiliser des températures de réaction inférieures à celles qui viennent d'être indiquées mais, à ces températures, la conversion de l' $\alpha$ -oléfine en dimère est lente. A des températures nettement supérieures à celles indiquées, la vie du catalyseur est raccourcie dans une mesure indésirable, c'est-à-dire qu'à ces températures le catalyseur devient inactif au bout d'une durée beaucoup plus courte. Les conditions indiquées ci-dessus sont applicables lorsqu'on utilise un procédé en une ou deux étapes pour obtenir des oléfines en C<sub>10</sub>-C<sub>20</sub>. Dans le domaine de pressions indiqué, il ne semble pas qu'il se produise une différence appréciable de la distribution des isomères du produit dans le sens des isomères à chaîne ramifiée. On observe cependant, à mesure que diminue l'activité du catalyseur, une sélectivité croissante en faveur de la production d'oléfines à chaînes droites.

Pour réaliser la réaction de polymérisation conformément à la présente invention, on peut utiliser divers types de réacteurs. On peut adapter le procédé à l'utilisation avec des systèmes à autoclave oscillant, aux systèmes à lit fluidisé, des systèmes avec réacteur à écoulement tubulaire continu, etc., qui sont bien connus en technique pour la préparation de produits polymères liquides. On peut mettre en œuvre le procédé en faisant réagir à la pression atmosphérique l'oléfine dans un système à boue liquide, mais il est préférable d'utiliser des pressions élevées telles que décrites plus haut. Dans les systèmes à autoclave, on réalise la réaction sous des pressions autogènes qui peuvent varier de la pression atmosphérique à 70 kg/cm<sup>2</sup>, en fonction des dimensions du réacteur, de la température de réaction, de la quantité de catalyseur utilisé, etc. Dans les réacteurs à écoulement continu utilisant un lit fixe de catalyseur, sur lequel ou au travers duquel on fait passer l'oléfine à l'état gazeux ou liquide, le débit par unité de poids de l'oléfine introduite varie approximativement entre 0,1 et 1 g d'oléfine par heure et par gramme de composition catalytique.



Une méthode préférée de mise en œuvre du procédé consiste à faire passer sous pression les produits introduits contenant des oléfines à travers un filtre ou un des dispositifs à tamis moléculaire bien connus dans la technique, en vue d'assumer l'élimination des éventuelles quantités importantes d'eau ou de matières susceptibles d'empoisonner le catalyseur, après quoi on les amène dans le réacteur sous des pressions suffisantes pour maintenir dans la phase liquide la plus grande partie, sinon la totalité des oléfines introduites, et on les fait passer à travers le lit de catalyseur.

On maintient au niveau désiré la température du mélange réactionnel au moyen de dispositifs de chauffage tels que bains d'huile ou chemises de vapeur. Lorsqu'on désire opérer à la température ambiante, aucun dispositif de chauffage n'est nécessaire. Lorsque l'agent réactif oléfinique est une oléfine ayant de 2 à 4 atomes de carbone, on obtient de bons résultats en faisant passer le produit introduit contenant des oléfines à travers le lit de catalyseur à la température ambiante et en laissant la température s'élever quelque peu en raison du caractère légèrement exothermique de la réaction. Lorsque l'oléfine traitée présente un nombre plus élevé d'atomes de carbone, il est préférable d'effectuer la dimérisation à des températures allant de 80° à 250°. Cette technique donne des résultats particulièrement satisfaisants avec les nouvelles matières pour catalyse. Il a été constaté qu'à mesure que l'activité du catalyseur diminue il est possible de la rétablir en élevant alors la température à un niveau compris entre 70° et 150° ou 250°. On peut maintenir sensiblement constante la vitesse de conversion des oléfines en dimères en utilisant des vitesses d'écoulement moindres des produits oléfiniques introduits à travers les lits de catalyseur, par exemple de 0,1 à 2 g d'oléfine par gramme de catalyseur et par heure. Il est préférable de maintenir dans le réacteur des pressions comprises approximativement entre 35 et 63 kg/cm<sup>2</sup> en vue de maintenir, à des températures de 10° à 150° un contact à l'état liquide entre les oléfines introduites et le catalyseur. On peut cependant utiliser des pressions moins élevées, de l'ordre de 3,5 à 21 kg/cm<sup>2</sup>. A ces pressions moins élevées, une partie d'une oléfine existant normalement à l'état gazeux peut se trouver dans la phase gazeuse. Bien qu'on utilise généralement au départ des vitesses d'écoulement élevées de l'oléfine sur les catalyseurs (20 à 40 g d'oléfines par gramme de catalyseur et par heure), on peut maintenir un taux de conversion assez élevé en réduisant la vitesse d'écoulement à mesure que diminue l'activité du catalyseur.

Le produit introduit contenant les oléfines peut comporter, en dehors de celles-ci, une proportion de l'ordre de 50 % d'hydrocarbures paraffiniques

ayant le même nombre d'atomes de carbone. On peut cependant utiliser des proportions plus élevées de paraffines, au prix d'une perte d'une partie de la conversion de l'oléfine en dimère. Le produit introduit peut également contenir des traces de certains composés soufrés, comme le thiophène et le 1.2-éthane-dithiol. Des proportions de ces composés de l'ordre de 10 à 20 ppm du produit introduit augmentent effectivement la conversion de l'oléfine en dimère, mais des proportions nettement supérieures à 30 ppm tendent à diminuer la conversion. Il a été constaté que, pour ce système catalytique, des composés tels que l'oxyde de carbone, les diènes (dioléfines) et les alcynes agissent comme poisons, provoquant une réduction de l'activité du catalyseur, et qu'ils doivent donc être évités.

Les exemples qui suivent illustrent la présente invention; ils ne sauraient en aucune façon en limiter la portée.

#### Exemple 1 :

A. Traitement par l'hydroxyde d'ammonium. — Cet exemple illustre un procédé de préparation du catalyseur ammonié conforme à la présente invention, en utilisant comme agent d'ammoniation l'hydroxyde d'ammonium.

On ajoute à 330 g de charbon activé du commerce (BPL) 300 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré. La totalité de l'hydroxyde d'ammonium est absorbée. On sèche le charbon actif traité par l'hydroxyde d'ammonium en le chauffant sur une plaque chaude pendant 2 heures à environ 120°. On constate une légère odeur d'ammoniacale. On ajoute alors au charbon séché ainsi obtenu une solution de 200 g de nitrate hexahydraté de cobalt dans 250 ml d'eau déminéralisée. La solution est absorbée presque entièrement. On sèche le charbon imprégné de nitrate de cobalt en plaçant le récipient contenant le charbon traité sur une plaque modérément chauffée pendant 3 heures. Au cours du chauffage, on agite de temps à autre le charbon traité jusqu'à ce qu'il soit extérieurement « sec », c'est-à-dire qu'il n'y ait plus à sa surface de liquide ou d'eau visible. Le charbon traité « sec » pèse environ 590 g. On garde jusqu'au lendemain (18 heures) le charbon traité dans une étuve à vide à 120°. Le poids du charbon traité est alors de 395 g. Lorsqu'on n'envisage pas de nouveau traitement par l'hydroxyde d'ammonium, on active le charbon traité en le chauffant sous pression réduite graduellement jusqu'à 274°.

Il a cependant été constaté qu'il est préférable d'utiliser pour ce genre de polymérisation un catalyseur du type oxyde de cobalt/charbon traité deux fois par l'hydroxyde d'ammonium. Dans ce but, on ajoute au charbon actif imprégné de nitrate de cobalt et extérieurement sec qu'on a fait sécher pendant la nuit dans une étuve à vide (395 g) 390 ml d'hydroxyde d'ammonium aqueux concen-

tré, lequel est absorbé rapidement. Après avoir agité pour obtenir l'homogénéité, on ajoute un complément de 110 ml d'hydroxyde d'ammonium aqueux concentré. On chauffe la composition humide, deux fois traitée par la base, ainsi obtenue sur une plaque modérément chauffée jusqu'à ce qu'elle soit extérieurement sèche (environ 4 heures). On la laisse ensuite pendant 25 heures à 120° dans une étuve à vide (391 g).

B. Etape d'activation. — Ce qui illustre l'activation d'un catalyseur conforme à l'invention.

On introduit dans un tube à activation une portion de 90 g d'un catalyseur du type oxyde de cobalt sur charbon, traité par l'hydroxyde d'ammonium, préparé comme il est dit ci-dessus. On réduit la pression à 35 mm et on commence à faire passer à travers le tube un courant d'azote à raison d'environ 80 ml/mn. On élève graduellement en 130 minutes à 264° la température que

l'on maintient ensuite en dessous de 275° pendant à peu près les 4 heures qui suivent. On verse dans des bouteilles le catalyseur activé ainsi obtenu, en le maintenant continuellement sous atmosphère d'azote.

*Exemple 2.* — L'exemple illustre les avantages de l'utilisation du traitement, par lavage à l'hydroxyde d'ammonium, du charbon employé pour préparer le catalyseur de la présente invention.

On lave avec des acides, ainsi qu'il est indiqué ci-dessous, différents lots de charbon, on les sèche, on les traite avec les substances basiques indiquées, on les sèche à nouveau puis on les utilise pour préparer des compositions catalytiques telles que décrites à l'exemple 1. Le tableau montre l'action des divers traitements sur l'activité catalytique lorsque les catalyseurs obtenus sont utilisés pour la dimérisation du polymère, toutes les autres conditions étant égales.

Agent acide de lavage	Base	Conversion (g de produit/ g de cata- lyseur)	Pourcentages de n-hexènes	Remarques
HNO <sub>3</sub> .....	NH <sub>4</sub> OH	13,8	59,0	(1)
HNO <sub>3</sub> .....	Aucune	3,3	57,0	(2)
HNO <sub>3</sub> .....	CH <sub>3</sub> NH <sub>2</sub>	4,6	55,3	(1)
HNO <sub>3</sub> .....	(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> N	4,2	55,0	(1)
HNO <sub>3</sub> .....	t-BuNH <sub>2</sub>	12,5	61,0	(2)
HNO <sub>3</sub> .....	LiOH	6,1	60,2	(1)
HNO <sub>3</sub> .....	NaOH	3,7	59,9	(1)
HNO <sub>3</sub> .....	Pyridine	8,0	63,5	(1)
HCl .....	NH <sub>4</sub> OH	11,2	58,0	(1)
HCl .....	Aucune	6,8	57,0	(1)

(1) Teneur en 2-méthylpentène-2 inférieure à 2 %.  
(2) Teneur en 2-méthylpentène-2 supérieure à 2 % malgré activation à seulement 275° dans l'azote.

*Exemple 3.* — Dans un réacteur à écoulement tubulaire standard, on charge le panier à catalyseur, sous atmosphère d'azote, d'environ 9,0 g de catalyseur activé, préparé ainsi qu'il est dit à l'exemple 1. On balaie ensuite le réacteur tubulaire par un courant d'azote et on insère le panier contenant le catalyseur tout en maintenant le courant d'azote à travers le réacteur. On ferme hermétiquement le réacteur et on le met, au moyen d'azote, à une pression de 52 kg/cm<sup>2</sup>. On introduit alors, par pompage, dans le réacteur l' $\alpha$ -oléfine que l'on maintient à une pression de 52 kg/cm<sup>2</sup> avec un débit initial de 25-33 g d'oléfine par gramme de catalyseur et par heure. On règle la température du réacteur par refroidissement à l'eau lorsque nécessaire. On recueille le produit de la réaction dans un piège maintenu à une température de

— 35° à — 37°. Le tableau suivant indique les résultats de plusieurs essais typiques.

(Voir tableau, page 9, 1<sup>re</sup> colonne)

*Exemple 4.* — Cet exemple illustre la polymérisation d'une  $\alpha$ -oléfine gazeuse à l'état normal au moyen d'un catalyseur préparé en discontinu selon le procédé décrit à l'exemple 1.

On emploie le mode opératoire suivant :

Dans un réacteur scellé du type oscillant, ayant une capacité de 300 ml, on introduit d'environ 2 à 4 g d'un catalyseur du type oxyde de cobalt sur charbon, préparé ainsi qu'il est dit à l'exemple 1, et 10 ml d'heptane (facultatif). On referme alors le réacteur que l'on refroidit dans un bain de neige carbonique et d'acétone. Le gaz  $\alpha$ -oléfinique utilisé pour les essais ci-dessous est constitué à

Essai	Débit moyen en g de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> /lyseur/h	Propylène total g	Dimère total g	Conversion globale %	Production moyenne globale (g/g de catalyseur/h)	Production totale en g de produit/lyseur	Type de catalyseur	Poids g	Temps h
1(1)	1,66	44 000	4 049	9,2	0,153	112,5	13 % CoO/C A-B(9)	36,0	786
7(1)	9,47	10 176	949	9,3	0,940	100,9	13 % CoO/C B(9)	9,4	107,5
8(1)	10,73	20 345	2 072	10,2	1,14	215,8	13 % CoO/C BB(4)	9,6	189
49(6)	17,6	35 183	5 450,6	15,5	2,73	606,5	13 % CoO/C BB	9,0	222
50(6)	15,4	4 688 + 50 % propane	773,5	16,5	1,89	88,9	13 % CoO/C BB	8,7	47
97(6)	12,5	52 814	6 167,9	11,6	1,46	597,9	13 % CoO/C BB	10,3	409,5
153	13,3	51 840	5 380,0	10,4	1,38	689,7	13 % CoO/C BB	7,8	500

Notes : (1) - Les essais 1, 7 et 8 sont effectués avec le réacteur dans un bain d'huile à 85° et le catalyseur comportant environ 18 % d'oxyde de cobalt sur le charbon.

(2) - AB dénote un charbon lavé avec HNO<sub>3</sub> (A), puis traité par NH<sub>4</sub>OH (B).

(3) - B dénote un charbon traité uniquement par NH<sub>4</sub>OH.

(4) - BB dénote un charbon traité par NH<sub>4</sub>OH avant l'imprégnation de nitrate de cobalt, puis traité de nouveau par NH<sub>4</sub>OH après imprégnation.

(5) - Les essais 49 et 50 sont effectués à la température ambiante en permettant au réacteur d'atteindre sa propre température de réaction interne, en utilisant un bain d'eau réfrigérant à 30°.

(6) - Les essais 49 et 50 sont effectués à la température ambiante en permettant au produit de constituer des n-hexanes (productivité : 4,8 g de produit/g de catalyseur/h). Plus tard (au bout de 409 heures), le dimère est constitué pour 73,8 % de n-hexanes (productivité : 0,3 g de produit/g de catalyseur/h).

99,9 % de propylène pur. On l'introduit dans le réacteur jusqu'à ce qu'environ 100 g de gaz aient été ajoutés. On place alors le réacteur dans un agitateur à oscillations, on chauffe à 85° le contenu du réacteur pendant une demi-heure à 1 heure et on maintient à la même température pendant 5 heures pour assurer une réaction complète. On refroidit alors le réacteur et son contenu à la température ambiante, on élimine par détente l' $\alpha$ -oléfine n'ayant pas réagi et on sépare du catalyseur le contenu liquide du réacteur. La conversion est exprimée par le nombre de grammes de produit par gramme de catalyseur. Le tableau suivant indique les résultats des essais effectués en réacteurs scellés avec les différents systèmes catalytiques :

(Voir premier tableau, page 10)

Exemple 5. — Cet exemple illustre les avantages que présente la polymérisation des  $\alpha$ -oléfines gazeuses avec utilisation des catalyseurs activés conformément au procédé de la présente invention par rapport à celle effectuée avec des catalyseurs activés à des températures supérieures et ceux activés en utilisant l'hydrogène. Pour effectuer cette comparaison, on prépare chaque composition catalytique par lavage à l'acide nitrique du charbon type BPL de Pittsburgh Coke and Chemical Co., séchage et ensuite lavage à l'hydroxyde d'ammonium du charbon lavé à l'acide, avant de le sécher et de l'imprégner d'une solution de nitrate de sodium en quantité suffisante pour donner environ 13 % de CoO sur le charbon. L'analyse de la fraction des dimères du propylène en C<sub>6</sub> donne les résultats suivants, en utilisant des catalyseurs activés aux températures indiquées.

(Voir deuxième tableau, page 10)

Exemple 6. — Cet exemple démontre que les compositions catalytiques conformes à l'invention présentent un rapport entre oxyde de cobalt et cobalt métallique supérieur à 1 : 1, c'est-à-dire que la teneur du catalyseur en oxyde de cobalt est toujours supérieure à sa teneur en cobalt métallique.

On prépare, ainsi qu'il est indiqué, différentes compositions catalytiques carbonées contenant de l'oxyde de cobalt, et on les active sous atmosphère d'azote à différentes températures. On analyse ensuite les compositions catalytiques aux points de vue de leurs teneurs en cobalt total, du pourcentage de cobalt métallique, du pourcentage d'oxyde cobalté et du pourcentage d'oxyde cobaltique, ces deux derniers exprimés en cobalt.

La méthode analytique utilisée est celle indiquée par Young R. S., *Cobalt*, New York, Reinhold Publishing Corporation, 1960, pages 392-394, adaptée à la détermination du cobalt sur un support carboné.

Brièvement, cette méthode comprend l'extraction

Essai	Catalyseur	Conversion de C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> en g de produit/g de catalyseur
1.....	CoO/charbon * (a)	8,02 (moyenne 18 essais)
2.....	CoO/B-charbon (b)	13,04 (moyenne 11 essais)
3.....	B-CoO/B-charbon (c)	28,50 (moyenne 10 essais)

Notes :

(a) Pas de traitement par NH<sub>4</sub>OH.  
 (b) Traitement du charbon par NH<sub>4</sub>OH avant imprégnation de nitrate de cobalt.  
 (c) Traitement du charbon par NH<sub>4</sub>OH avant et après imprégnation de nitrate de cobalt.  
 \* Le charbon utilisé dans chacun des essais (1-3) est un charbon type BPL de Pittsburgh Coke and Chemical Co.

	1	2	3
Température d'activation.....	240° dans N <sub>2</sub>	300° dans H <sub>2</sub>	360° dans N <sub>2</sub>
Conversion (g de produit/g de catalyseur).....	19,0	7,9	15,2
<i>Distribution du produit, % :</i>			
n-hexènes.....	57,28	59,03	55,64
Méthylpentènes.....	42,72	40,97	44,36
4-méthylpentène-1.....	4,53	1,74	2,01
Cis-4-méthylpentène-2.....	12,68	2,90	2,88
Trans-4-méthylpentène-2.....	25,51	21,54	28,76
Hexène-1 + 2-MP-1.....	5,28	5,87	3,74
Trans-hexène-3.....	4,15	12,55	12,87
Cis-hexène-3 + trans-hexène-2.....	30,19	27,34	28,32
Cis-hexène-2.....	17,66	13,27	10,71
2-méthylpentène-2.....	Traces <sup>(1)</sup>	14,79	10,71

<sup>(1)</sup> Moins de 0,5 %.

du cobalt métallique de l'échantillon de composition catalytique au moyen de chlore gazeux dans l'alcool méthylique anhydre, l'extraction à l'acide acétique du cobalt cobalteux contenu dans le résidu de l'extraction du cobalt métallique, le traitement par l'eau régale du résidu substituant alors en vue de détruire les matières organiques; le cobalt substituant est considéré comme cobalt cobaltique.

Le cobalt extrait par les procédés ci-dessus est alors titré dans une solution chaude à tampon acétate de sodium au moyen d'acide éthylène-diamine-tétracétique standard (EDTA) en utilisant l'indicateur « Xyleneol Orange ». On détermine les pourcentages de cobalt métallique au moyen de l'équation suivante :

$$\text{Co} (\%) = K(V_{\text{EDTA}}/\text{g de l'échantillon du catalyseur}),$$

dans laquelle :

$$K = M_{\text{EDTA}} \times 0,05894 \times \frac{\text{ml de solution de cobalt}}{\text{ml d'aliquote}},$$

$M_{\text{EDTA}}$  est la molarité de la solution d'EDTA,

$V_{\text{EDTA}}$  est le volume en ml de l'EDTA utilisé pour le titrage.

Pour le titrage de l'oxyde cobalteux et de l'oxyde cobaltique, on remplace dans l'équation ci-dessus Co (%) par CoO (%) et Co<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Co<sub>2</sub>O<sub>4</sub> (%). Les pourcentages des oxydes cobalteux et cobaltiques ainsi déterminés sont exprimés sous forme de pour-

centages de cobalt. Le tableau ci-dessous donne ces résultats :

(Voir tableau, page 11)

Exemple 7. — Cet exemple montre qu'en utili-

N°	Échantillon de catalyseur	Co total	Co métal- lique	CoO en Co	Co <sub>2</sub> O <sub>3</sub> en Co
		%	%	%	%
1.....	CoO sur charbon lavé à HNO <sub>3</sub> et traité par NH <sub>4</sub> OH, activé jusqu'à 550°.	11,20	5,40	5,54	0,26
2.....	CoO sur charbon lavé à HNO <sub>3</sub> et traité par NH <sub>4</sub> OH, activé à 230°.	10,79	3,84	6,57	0,38
3.....	CoO sur charbon traité par NH <sub>4</sub> OH et retraité par ce composé après imprégnation par Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> activé jusqu'à 275°.	9,76	2,06	7,42	0,28
4.....	Charbon traité par NH <sub>4</sub> OH, imprégné de Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> traité par NH <sub>4</sub> OH, activé pendant 5 heures à 275°.	10,54	2,37	7,98	0,19
5.....	Comme 4, après que le catalyseur ait été utilisé pour un essai de polymérisation de C <sub>3</sub> H <sub>6</sub> .	10,54	1,58	7,70	1,27
6.....	Co(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> sur charbon (pas de traitement) par NH <sub>4</sub> OH, activation à 275°.	10,20	6,32	3,80	0,08

sant des températures d'activation peu élevées pour la préparation des compositions catalytiques conformes à la présente invention on obtient des mélanges de dimères liquides présentant une teneur sensiblement moindre en 2-méthylpentène-2 lorsque l'on utilise ces catalyseurs pour la polymérisation d' $\alpha$ -oléfines gazeuses dans les conditions normales, comparaison est faite avec un système catalytique connu, activé dans les mêmes conditions.

Pour cet exemple, on prépare une série de catalyseurs du type oxyde de cobalt sur charbon de sorte que chacun des catalyseurs contienne environ 13 % en poids d'oxyde de cobalt. Dans les essais I et II, on imprègne de la solution de nitrate de cobalt le charbon traité par NH<sub>4</sub>OH ainsi qu'il est dit à l'exemple 1, et, après séchage du charbon traité par NH<sub>4</sub>OH et imprégné de nitrate de cobalt, on le traite de nouveau par NH<sub>4</sub>OH (catalyseur dit traité deux fois par la base).

Dans les essais III et IV, on imprègne de la solution de nitrate de cobalt le charbon traité par NH<sub>4</sub>OH, ainsi qu'il est dit dans l'exemple 1, sans opérer de nouveau traitement NH<sub>4</sub>OH avant l'activation (catalyseur dit traité une fois par la base).

Dans les essais V et VI on imprègne de la solution de nitrate de cobalt un charbon lavé à HNO<sub>3</sub> conformément à la technique antérieure, mais non traité par NH<sub>4</sub>OH.

Les catalyseurs utilisés dans les essais I, III et V sont ensuite activés à 275° dans un courant d'azote passant à une vitesse d'environ 87 ml/mn,

pendant 2 heures, sous une pression d'environ 35 mm.

Les catalyseurs utilisés dans les essais II, IV et VI sont activés à 375°, dans un courant d'azote, sous la même pression que ci-dessus.

On utilise ensuite les catalyseurs ainsi activés pour polymériser le propylène conformément à la technique suivante :

On place dans un réacteur scellé classique, d'une capacité de 300 ml :

Entre 2 et 3 g (les quantités varient entre 2,2 et 2,8 g) de catalyseur activé;

6,8 g (10 ml) d'heptane, et

100 g de propylène.

On scelle les réacteurs et on maintient à 85° pendant 5 heures. On évacue alors par détente le propylène n'ayant pas réagi, on retire le contenu et on sépare le liquide du catalyseur humide. On recueille ensuite la fraction dimère et on l'analyse au moyen des techniques classiques de chromatographie en phase gazeuse pour déterminer les types et les proportions des isomères présents. Les résultats des six essais I-VI sont les suivants, les proportions étant données en % de la fraction en C<sub>6</sub> qui constituait dans chaque essai environ 95 % du produit total. L'écart entre le poids total et 100 % pour les divers essais provient du fait que les deuxièmes décimales ont été arrondies.

(Voir tableau, page 12)

Il ressort des résultats indiqués que les températures d'activation plus élevées donnent des cata-

	Essai n°					
	I	II	III	IV	V	VI
Type de catalyseur.....	Traité deux fois par NH <sub>4</sub> OH	Traité deux fois par NH <sub>4</sub> OH	Traité une fois par NH <sub>4</sub> OH	Traité une fois par NH <sub>4</sub> OH	Traité par HNO <sub>3</sub>	Traité par HNO <sub>3</sub>
Température d'activation, °C.....	275	375	275	375	275	375
<i>Composantes, % (I) :</i>						
4-MP-1.....	3,93	2,58	4,81	3,17	3,12	2,06
c-4MP-2.....	11,15	7,35	14,32	8,72	9,13	6,20
t-4MP-2.....	27,19	23,99	20,92	30,45	28,25	24,99
2.3-DMB-1.....	0,68	0,89	0,37	0,69	0,55	1,24
H-1.....	2,00	1,35	2,72	1,60	1,40	1,17
2-MP-1.....	3,74	3,81	4,40	3,50	3,36	3,00
t-H-3.....	5,54	10,46	3,01	7,51	7,61	10,96
c-H-3.....	1,93	2,09	1,14	1,53	1,56	2,15
t-H-2.....	28,80	30,70	29,74	28,74	30,43	28,97
2-MP-2.....	2,06	5,90	0,95	2,74	2,65	9,66
c-H-2.....	12,98	10,86	17,62	11,34	11,94	9,59
Total des chaînes droites, %.....	51,25	55,48	54,23	51,33	52,94	52,85
Total des chaînes ramifiées, %.....	48,75	44,52	45,77	48,67	47,06	47,15

(1) Dans les noms d'isomères, M est le méthyle, P est le pentène, B est le butène, H est l'hexène : par exemple 4-MP-1 est le 4-méthyl-pentène-1; c est cis, t est trans : par exemple c-H-3 est le cis-hexène-3.

lyseurs qui provoquent, dans la fraction en C<sub>6</sub> du produit de polymérisation du propylène, la formation d'une quantité de 2-méthylpentène-2 allant jusqu'au triple de celle produite dans les fractions en C<sub>6</sub> obtenues en utilisant des catalyseurs activés aux températures plus basses qui doivent être préférées.

*Exemple 8.* — Cet exemple démontre que, lorsqu'on utilise pour la polymérisation du propylène conformément à la présente invention un catalyseur activé à des températures supérieures à 300°, le pourcentage de 2-méthylpentène-2 (2-MP-2) augmente proportionnellement à l'élévation de la température utilisée pour l'activation du catalyseur.

Un certain nombre de compositions catalytiques préparées conformément à l'invention en imprégnant d'hydroxyde d'ammonium un charbon actif préalablement lavé à l'acide nitrique, en séchant le charbon actif ainsi traité, en imprégnant d'une solution aqueuse de nitrate de cobalt ledit charbon lavé à l'acide, traité par l'hydroxyde d'ammonium et séché, puis en séchant le charbon imprégné de nitrate de cobalt, sont activées à des températures allant de 150° à 450°, dans un courant d'azote et sous une pression d'environ 50 mm de mercure.

Les compositions catalytiques ainsi activées sont utilisées pour polymériser le propylène, dans des conditions identiques.

On introduit dans un réacteur scellé :

Environ 2 à 6 g du catalyseur scellé;

10 ml d'heptane, et

Environ 80 à 100 g de propylène.

On scelle le réacteur et on maintient à 85° pendant environ 5 heures. On évacue alors par détente le propylène n'ayant pas réagi, et on vide le réacteur de son contenu. Après avoir été séparé du catalyseur humide, le produit liquide est pesé. On soustrait le poids de l'heptane pour déterminer le poids du produit de polymérisation. On analyse alors la fraction en C<sub>6</sub> pour mesurer sa teneur en 2-MP-2.

Les résultats pour les divers catalyseurs sont les suivants :

	Température d'activation du catalyseur	Pourcentage de 2-MP-2 dans la fraction en C <sub>6</sub>
I.....	150	Pas de formation de dimères de C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>
II.....	200-230	0
III.....	240	0
IV.....	275	0
V.....	300	1-5
VI.....	365	10,7
VII.....	400	15,0
VIII.....	450	26,5

On obtient des résultats analogues à ceux indiqués ci-dessus lorsque le catalyseur utilisé a été traité deux fois par  $\text{NH}_4\text{OH}$ , c'est-à-dire un catalyseur obtenu en traitant par  $\text{NH}_4\text{OH}$  un charbon traité par  $\text{NH}_4\text{OH}$  et imprégné d'un sel de cobalt, ainsi qu'il est dit à l'exemple 1.

**Exemple 9.** — Cet exemple illustre la polymérisation de l'éthylène en utilisant le catalyseur conforme à la présente invention, en vue d'obtenir de meilleurs rendements en fractions hexènes dans le polymère liquide produit.

On prépare le catalyseur utilisé en ajoutant 165 g de charbon actif, imprégné d'hydroxyde d'ammonium jusqu'à ce qu'il n'en absorbe plus, à une solution de 97 g de nitrate-cobalteux hexahydraté dans 165 ml d'eau (équivalent à 25 g d'oxyde de cobalt). On sèche sur une plaque chauffée avec hotte le charbon ainsi imprégné de nitrate de cobalt jusqu'à ce que sa surface soit sèche, après quoi on le sèche sous pression réduite pendant 4 heures. On ajoute au catalyseur séché 330 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré. On sèche encore une fois le catalyseur ainsi traité sur une plaque chauffée avec hotte, puis on le sèche sous pression réduite pendant 6 heures et demie; le poids du catalyseur est alors de 201,0 g. On active une portion d'un poids de 37,0 g du catalyseur ainsi préparé par chauffage à 275° en une demi-heure pour maintien de cette température pendant 2 heures, dans un courant d'azote passant à la vitesse de 87 ml/mn, sous une pression d'environ 35 mm.

On introduit alors, dans un réacteur scellé oscillant classique, 2,6 g du catalyseur, préparé et activé ainsi qu'il est dit ci-dessus, et 127,0 g d'éthylène. On scelle le réacteur, on le place dans l'agitateur oscillant qu'on laisse fonctionner pendant 24 heures à la température ambiante. Au bout de ce délai, on refroidit le réacteur dans un mélange neige carbonique-acétone avant de l'ouvrir et évacuer par détente les 2,0 g d'éthylène n'ayant pas réagi. On sépare le produit liquide du catalyseur humide. Le poids total du produit liquide est de 120,1 g pour une conversion de 94,6 %, soit 46,2 g de produit liquide pour 1 g de catalyseur.

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du mélange liquide de polymères de l'éthylène ainsi obtenu montre qu'il contient 26,23 % de butènes, 53,86 % d'hexènes et environ 19,93 % de produits oléfiniques liquides à poids moléculaires plus élevés.

La fraction hexène est constituée de 83,15 % d'hexènes à chaînes droites et de seulement 16,86 % d'hexènes à chaînes ramifiées. L'analyse de la fraction à chaînes droites donne les résultats suivants :

(Voir tableau, colonne ci-contre)

**Exemple 10.** — Cet exemple illustre un mode de mise en œuvre de l'invention dans lequel on poly-

Isomère (1)	Pourcentage en poids
H-1.....	0,96
t-H-2.....	27,25
c-H-2.....	11,93
t-H-3.....	33,16
c-H-3.....	9,85

(1) Les symboles ont ici la même signification que celle donnée dans l'exemple 7.

mériser le propylène à la température ambiante en utilisant un catalyseur du type oxyde de cobalt sur charbon, traité deux fois à l'hydroxyde d'ammonium, préparé ainsi qu'il est dit à l'exemple 1.

On introduit dans un réacteur scellé classique 2,4 g d'un catalyseur préparé ainsi qu'il est dit à l'exemple 9, dont une portion de 9,9 g a été activée séparément par chauffage à 275° en 35 minutes puis maintenue à cette température pendant 2 heures dans un courant d'azote (87 ml/mn) sous une pression de 35 mm, ainsi que 137,0 g de propylène. On scelle le réacteur, on le place dans un agitateur et on secoue pendant 5 heures à la température ambiante. On évacue alors par détente le propylène n'ayant pas réagi, puis on vide le réacteur de son contenu. On sépare la fraction liquide du catalyseur humide. Le poids total du liquide obtenu est de 126,4 g (taux de conversion = 92,3 %), soit 52,66 g de produit pour 1 g de catalyseur.

**Exemple 11.** — Cet exemple illustre la dimérisation d'une  $\alpha$ -oléfine liquide en utilisant un catalyseur préparé conformément à la présente invention.

On introduit dans un réacteur scellé 151 ml d'hexène-1 et 2,5 g d'un catalyseur préparé en traitant par l'hydroxyde d'ammonium un charbon ammonié imprégné de nitrate de cobalt, ainsi qu'il est décrit à l'exemple 1, et en l'activant à 450° dans l'azote avec un débit de 87 ml/mn, sous une pression de 35 mm pendant 2 heures.

On scelle le réacteur, on le place dans l'agitateur, et on chauffe à 150° pendant 12 heures sous agitation par l'appareil oscillant. Au bout de ce délai, on refroidit le réacteur, on en retire le contenu et on sépare le liquide du catalyseur humide. Le poids du liquide recueilli est de 94,0 g. Le catalyseur humide pèse 3,1 g. Le poids total de liquide est de 95,5 g (94,6 + 0,6). L'analyse par chromatographie en phase gazeuse du liquide obtenu indique un taux de conversion de 8,5 % en oléfines en  $\text{C}_{12}$ .

**Exemple 12.** — Cet exemple illustre l'action polymérisante et dimérisante d'un catalyseur activé à température élevée.

On fait une série de quatre essais avec l'hexène-2,

qui est une oléfine interne, en utilisant un catalyseur du type CoO/C deux fois traité par la base, c'est-à-dire un catalyseur à base de charbon ammonié qui a été traité de nouveau par l'hydroxyde d'ammonium après application du sel de cobalt sur le charbon, activé par chauffage à 450° pendant 2 heures. Les quatre essais effectués avec l'hexène-2 et ce catalyseur se font à des températures de 25°, 85°, 150° et 200°, dans tous les cas pendant une durée de 12 heures.

Pour les essais à 85°, 150° et 200°, le catalyseur et l'hexène-2 sont placés dans des réacteurs scellés oscillants; on scelle le réacteur et on agite pendant 12 heures. Après refroidissement, on ouvre le réacteur et on sépare le contenu liquide du

catalyseur humide. Le produit liquide est soumis à une analyse par chromatographie en phase gazeuse pour déterminer quelle est la proportion éventuelle du produit constituée par des dimères de l'hexène ou des oléfines en C<sub>12</sub>.

Pour l'essai à 25°, on introduit le catalyseur et l'hexène-2 dans une bouteille de verre, on installe sur un appareil à secousses et on secoue pendant 12 heures. La récupération est de 100 %, car on ne sépare pas le liquide du catalyseur humide. On extrait un échantillon de liquide pour analyse par chromatographie en phase gazeuse, comme plus haut.

Les essais donnent les résultats suivants :

	A	B	C	D
Température de réaction.....	25	85	150	200
Temps en heure.....	12	12	12	12
Poids de catalyseur, g.....	2,6	2,5	2,9	2,5
Poids d'hexène-2, g.....	68	68	102	102
Poids total, g.....	70,6	70,5	104,9	104,5
Poids du liquide recueilli, g.....	—	63,1	96,2	94,2
Poids du catalyseur humide, g.....	—	3,3	3,6	3,9
Poids recueilli total, g.....	70,6	66,4	99,8	98,1
Liquide total.....	68,0	63,9	96,9	95,6
Pourcentage de C <sub>12</sub> dans le produit.....	0,2	3,9	6,3	7,0

Les résultats montrent que le catalyseur activé à une température élevée provoque une isomérisation des oléfines internes en  $\alpha$ -oléfines qui se dimérisent en donnant des oléfines en C<sub>12</sub>.

*Exemple 13.* — En suivant le mode opératoire de l'exemple 12, sauf que l'on utilise un catalyseur préparé en activant le catalyseur deux fois ammonié par chauffage à 477°, on maintient en contact pendant 12 heures 68,1 g (100 ml) d'hexène-2 avec le catalyseur, à 150°, dans un réacteur à pression autogène. L'analyse du liquide obtenu par chromatographie en phase gazeuse montre une conversion de 12,3 % en oléfine en C<sub>12</sub>.

En utilisant un catalyseur activé à 530°, l'hexène-2 se dimérise, dans un réacteur scellé et avec les conditions ci-dessus, en donnant 13,3 % d'oléfines en C<sub>12</sub>.

*Exemple 14.* — Cet exemple illustre l'action du gaz ammoniac quand on l'utilise comme agent d'ammoniation du charbon lors de la production de catalyseurs du type oxyde de cobalt sur charbon ammonié, en vue de la dimérisation d' $\alpha$ -oléfines.

On prépare un catalyseur en faisant passer un courant de gaz ammoniac à une vitesse de 90 ml/mn (conditions normales de température

et de pression) sur un échantillon de charbon actif BPL de Pittsburgh Coke and Chemical Co., pendant 2 à 5 heures à une température de 275° à 300° et sous une pression de 35 à 50 mm de mercure. Après refroidissement (sous atmosphère d'azote), on imprègne le charbon de nitrate de cobalt et on l'active ainsi qu'il est dit à l'exemple 1.

On introduit dans plusieurs réacteurs autoclaves, d'une capacité de 300 ml, environ 2 à 3 g du catalyseur du type oxyde de cobalt sur charbon, préparé comme dit plus haut, 10 ml d'heptane et environ 100 g de propylène. On scelle les réacteurs et on agite pendant 5 heures à 85°.

On effectue aussi des essais supplémentaires de polymérisation du propylène à 25°, dans les mêmes conditions.

Dans un autre groupe d'essais, le catalyseur imprégné de nitrate de cobalt à base de charbon traité par l'ammoniaque, obtenu de la même manière ci-dessus, reçoit un post-traitement à l'hydroxyde d'ammonium aqueux; il est ensuite activé comme indiqué plus haut et on effectue avec ce catalyseur deux fois ammonié des essais de polymérisation du propylène, dans les mêmes conditions que plus haut, à 85° et à 25°.



Les conversions du propylène en dimère liquide à bas point d'ébullition sont les suivantes pour les divers catalyseurs :

Catalyseur	Température de réaction °C	Conversion en g de produit liquide/g de catalyseur	%
CoO; charbon traité par NH <sub>3</sub> .....	85	20,5 (moyenne de 6 essais)	51,3
	25	21,7 (moyenne de 3 essais)	51,1
CoO; charbon traité par NH <sub>3</sub> , traité par NH <sub>4</sub> OH.....	85	27,4 (moyenne de 6 essais)	70,2
	25	38,2 (moyenne de 3 essais)	93,7

*Exemple 15.* — Cet exemple illustre la préparation d'un catalyseur du type oxyde de cobalt sur charbon à base de charbon ammonié, dans laquelle on utilise l'ammoniaque liquide comme agent d'ammoniation.

On ajoute à un excès d'ammoniaque liquide 50 g de charbon actif BPL de la Pittsburgh Coke and Chemical Company non traité. On laisse au repos pendant 1 heure le mélange en résultant avec refroidissement à la neige carbonique. On fait ensuite évaporer l'ammoniaque en excès en laissant séjourner le mélange à la température ambiante. On sèche ensuite au four le charbon ammonié ainsi obtenu pendant 1 heure sous pression réduite.

On ajoute à une solution de 11,65 g de nitrate de cobalt hexahydraté (équivalent à 3,0 g de CoO) dans 22 ml d'eau, 20 g de charbon actif ammonié ci-dessus. On sèche le mélange à 150° pendant 64 heures dans une étuve à vide. Après avoir laissé refroidir le catalyseur séché, on verse dessus un excès d'ammoniaque. On laisse évaporer le liquide à la température ambiante puis on sèche le catalyseur au charbon imprégné de nitrate de cobalt, deux fois ammonié, qui en résulte, dans une étuve à vide pendant 22 heures et demie et on l'active à 275° pendant 5 heures (la température maximum est de 280°) dans un courant d'azote passant à la vitesse de 68 ml/mn, sous une pression de 50 mm.

Ce catalyseur du type oxyde de cobalt sur charbon, deux fois traité par l'ammoniaque liquide, est utilisé pour dimériser le propylène dans un réacteur autoclave oscillant, à une température de réaction de 85°, pendant 5 heures. Les résultats de ces essais sont les suivants :

	g de produit liquide/ g de catalyseur	Conversion %
1.....	13,9	45,3
2.....	10,2	37,3
3.....	14,1	47,5
Moyenne.....	12,7	43,3

*Exemple 16.* — Cet exemple illustre l'utilisation de l'ammoniaque sous pression comme agent d'ammoniation pour le post-traitement, c'est-à-dire l'ammoniation du charbon imprégné de sel de cobalt en utilisant l'ammoniaque sous pression.

On introduit dans un réacteur scellé 29 g d'ammoniaque ainsi qu'une portion de 25,0 g d'un charbon ammonié et imprégné de nitrate de cobalt, préparé en imprégnant 600 g de charbon actif de 900 ml d'hydroxyde d'ammonium concentré, en séchant à l'air sur une plaque chauffée avec hotte jusqu'à un poids constant de 747 g, en ajoutant ce charbon traité par l'hydroxyde d'ammonium à 350 g de nitrate de cobalt hexahydraté en solution dans 500 ml d'eau, et en séchant jusqu'à un poids constant de 698,6 g, dont une portion de 40 g a été activée par chauffage pendant 2 heures à 275° dans un courant d'azote passant à la vitesse de 87 ml/mn, sous une pression de 35 mm. On scelle le réacteur et on chauffe à 150° pendant 10 heures. On refroidit ensuite le réacteur, on détend et on enlève le catalyseur. On sèche le catalyseur (31,4 g) sous hotte pendant 5 heures (poids : 27,4 g). On active une portion de 5,2 g par chauffage pendant 2 heures sous une pression de 35 mm dans un courant d'azote (87 ml/mn).

On utilise une portion de 2,3 g de ce catalyseur CoO/C deux fois ammonié pour polymériser 148,0 g de propylène dans un réacteur scellé, à 30° pendant 5 heures. On utilise une autre portion, de 2,0 g, pour polymériser 124,0 g de propylène dans un réacteur semblable, à 85° pendant 5 heures. Les conversions, exprimées par les rapports en poids entre produits liquides et catalyseurs, sont respectivement de 57,7 g et 40,4 g de produit par gramme de catalyseur.

*Exemple 17.* — Cet exemple montre que les produits oléfiniques supérieurs obtenus par dimérisation d' $\alpha$ -oléfiniques liquides à bas point d'ébullition au moyen des catalyseurs préparés ainsi qu'il est dit dans les exemples ci-dessus ont pour la plus grande partie des chaînes droites.

On introduit deux échantillons d'hexène-1 (de

150 ml chacun) dans des réacteurs scellés oscillants, ainsi que 2,5 g d'un catalyseur CoO/C deux fois traité par l'hydrolyse d'ammonium, le premier de ces catalyseurs (A) étant activé à 275° dans de l'azote passant à la vitesse de 87 ml/mm, sous une pression de 35 mm, pendant 2 heures, et le deuxième catalyseur (B) étant activé à 450° dans les mêmes conditions de temps, de passage de l'azote et de pression.

On scelle les réacteurs contenant les mélanges d'hexène-1 et de catalyseur et on chauffe à 150° pendant 12 heures. Ensuite on refroidit, on détend et on extrait le contenu. Les taux de conversion en oléfines en C<sub>12</sub> sont les suivants :

Catalyseur	Conversion du liquide total
	%
(A).....	18,6
(B).....	8,5

On hydrogène la fraction en C<sub>12</sub> du liquide obtenu pour convertir les oléfines en les alcanes correspondants et on analyse pour déterminer la teneur en isomères. Les résultats ci-dessous montrent que le produit est essentiellement constitué de composés à chaîne droite.

	(A) Dimère du 1-hexène	(B) Dimère du 1-hexène
Température d'activation du catalyseur, °C.....	275	450
<i>Isomère, en % de C<sub>12</sub> total :</i>		
<i>n</i> -dodécane.....	82,8	55,5
5-méthylundécane.....	14,8	34,8
4-éthylundécane.....	2,4	9,7
5.6-diméthylundécane.....	Non observé	Non observé

*Exemple 18.* — Cet exemple illustre la préparation d'une oléfine alkylable jusqu'à une longueur lui donnant des propriétés détersives, en deux étapes de polymérisation, à partir d'une  $\alpha$ -oléfine gazeuse, en utilisant dans chacune des étapes de polymérisation le catalyseur conforme à la présente invention.

On dimérise du propylène suivant le procédé décrit à l'exemple 1 dans un système de réacteur à écoulement continu en utilisant un catalyseur préparé ainsi qu'il est dit à l'exemple 1, en traitant d'abord le charbon par l'hydroxyde d'ammonium, en le séchant, en l'imprégnant de nitrate de cobalt, en le séchant, en le traitant de nouveau par l'hydroxyde d'ammonium, en le séchant encore une fois, puis en l'activant dans l'azote à 275°. Le propylène dimère ainsi obtenu est soumis à une distillation fractionnée pour séparer la fraction normale de la plus grande partie des fractions ramifiées.

La fraction hexène normale (propylène dimère) ainsi obtenue présente à l'analyse 0,71 % de trans-4-méthylpentène-2; 2,81 % d'hexène-1; 3,24 % de 2-méthylpentène-1; 3,36 % de trans-hexène-3; 0,82 % de cis-hexène-3; 55,15 % de trans-hexène-2; 1,01 % de 2-méthylpentène-2 et 32,89 % de cis-hexène-2.

On place dans un réacteur en acier inoxydable, ayant un diamètre interne d'environ 2,6 cm, 56,2 g d'un catalyseur contenant, en poids, 13,5 %

d'oxyde de cobalt sur charbon. Ce catalyseur a été ammonié deux fois, suivant le procédé décrit à l'exemple 1. Il a été activé dans le réacteur en faisant passer dessus de l'azote pendant 3 heures à 475°. Après avoir refroidi le réacteur et son contenu à 150°, on introduit sous pression dans le réacteur la fraction liquide de dimères du propylène décrite ci-dessus, jusqu'à ce qu'une pression opératoire de 21 kg/cm<sup>2</sup> ait été atteinte. Ensuite, et tout en maintenant cette pression, on fait passer les dimères du propylène à travers le réacteur à une vitesse de 0,67 ml par minute à 150° jusqu'à ce qu'au total 3 926 g de dimères du propylène aient passé sur le catalyseur. On obtient comme produit 251 g de dodécènes, constitués essentiellement d'un mélange de *n*-dodécène, de méthylundécène et d'éthylundécène. Le rendement est de 4,463 g de dodécènes produits par gramme de catalyseur.

Les résultats ci-dessus deviennent plus significatifs lorsque l'on compare la nature des produits en C<sub>12</sub> obtenus par la dimérisation des *n*-hexènes en utilisant un catalyseur classique silice-alumine. Après hydrogénation, on n'observe pas dans ces produits de *n*-dodécane, et moins de 5 % de 5-méthylundécane et 4-éthylundécane.

#### RÉSUMÉ

La présente invention comprend notamment :

1° Un procédé de préparation d'oléfines liquides

essentiellement linéaires, procédé selon lequel on polymérise, à une température allant de  $-10^{\circ}$  à environ  $250^{\circ}$ , une oléfine ayant de 2 à 10 atomes de carbone, en utilisant un catalyseur préparé en ammoniant un charbon actif, en séchant le charbon actif ainsi traité, en imprégnant ce charbon d'un sel acide de cobalt, dont l'anion contient de l'oxygène, pouvant se décomposer en donnant de l'oxyde de cobalt si on le soumet à des températures ne dépassant pas  $300^{\circ}$ , en séchant le charbon ammonié imprégné de sel de cobalt ainsi obtenu, et en chauffant sous atmosphère inerte le charbon actif imprégné de sel de cobalt à des températures allant de  $200^{\circ}$  à  $550^{\circ}$ .

2° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 1°, présentant les particularités suivantes prises séparément ou selon les diverses combinaisons possibles :

a. Le charbon actif imprégné de sel de cobalt et séché est ammonié avant d'être chauffé entre  $200^{\circ}$  et  $550^{\circ}$  sous atmosphère inerte;

b. La solution aqueuse du sel de cobalt d'un acide minéral contenant de l'oxygène est une solution aqueuse de nitrate de cobalt;

c. L'oléfine polymérisée est une  $\alpha$ -oléfine;

d. L'oléfine est polymérisée à une température allant de  $10^{\circ}$  à  $150^{\circ}$ ;

e. L' $\alpha$ -oléfine est le propylène;

f. L' $\alpha$ -oléfine est l'éthylène;

g. Le charbon actif imprégné de sel de cobalt est chauffé à une température de  $200^{\circ}$  à  $300^{\circ}$ ;

h. Le charbon actif imprégné de nitrate de cobalt est ammonié avant d'être chauffé à une température de  $200^{\circ}$  à  $300^{\circ}$ .

3° A titre de produit industriel nouveau, une composition catalytique comprenant du charbon actif sur lequel est fixé d'environ 1 % en poids à environ 50 % en poids d'un mélange d'oxydes de cobalt et de cobalt métallique, le rapport entre lesdits oxydes de cobalt et le cobalt métallique étant supérieur à 1, ladite composition ayant été préparée en ammoniant un charbon actif, en séchant le charbon actif ainsi traité, en l'imprégnant d'une solution aqueuse d'un sel de cobalt d'un acide minéral contenant de l'oxygène pouvant se décomposer en donnant de l'oxyde de cobalt

si on le soumet à des températures ne dépassant pas  $300^{\circ}$ , en le séchant et en le chauffant à des températures allant de  $200^{\circ}$  à  $550^{\circ}$ .

4° Des variétés de la composition spécifiée sous 3°, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou en combinaison :

a. Le charbon actif imprégné de sel de cobalt est ammonié avant d'être chauffé à une température de  $200^{\circ}$  à  $300^{\circ}$ ;

b. Le sel d'acide minéral oxygéné est le nitrate de cobalt.

5° Un procédé de préparation des compositions catalytiques telles que spécifié sous 1°, 2°, 3° et 4°

6° Un procédé de préparation d'oléfines liquides à partir d' $\alpha$ -oléfines gazeuses, procédé selon lequel on polymérise une  $\alpha$ -oléfine à une température allant de  $-10^{\circ}$  à  $200^{\circ}$  en utilisant un catalyseur préparé en imprégnant un charbon actif ammonié d'une solution aqueuse d'un sel de cobalt d'un acide minéral contenant de l'oxygène susceptible de se décomposer en donnant de l'oxyde de cobalt si on le soumet à des températures ne dépassant pas  $300^{\circ}$ , en séchant le charbon actif ammonié et imprégné de sel, en activant le catalyseur par chauffage du charbon actif ammonié et imprégné de sel de cobalt à une température allant de  $200^{\circ}$  à  $300^{\circ}$ , on sépare du catalyseur le produit oléfinique liquide obtenu, et on soumet le produit oléfinique liquide à chaîne droite à une seconde polymérisation, à une température d'environ  $80^{\circ}$  à  $250^{\circ}$ , en utilisant un catalyseur du type oxyde de cobalt sur charbon, activé par chauffage à une température allant de  $300^{\circ}$  à  $550^{\circ}$ .

7° Des modes d'exécution du procédé spécifié sous 6°, présentant les particularités suivantes, prises séparément ou en combinaison :

a. Le catalyseur au carbone actif, ammonié et imprégné de sel de cobalt, utilisé pour la première étape de polymérisation, est ammonié une seconde fois avant d'être activé par chauffage;

b. L' $\alpha$ -oléfine gazeuse que l'on polymérise est le propylène.

Société dite : MONSANTO COMPANY

Par procuration :

J. CASANOVA (Cabinet ARMENGAUD jeune)